

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

March 27
2001

(11) 特許出願公開番号

特開2001-81166

(P 2 0 0 1 - 8 1 1 6 6 A)

(43) 公開日 平成13年3月27日 (2001.3.27)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テマコード (参考)
C08G 63/66		C08G 63/66	4F207
B29C 47/00		B29C 47/00	4J029
C08G 63/91		C08G 63/91	
// B29K 67:00			

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全10頁)

(21) 出願番号 特願平11-261484

(22) 出願日 平成11年9月16日 (1999.9.16)

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74) 上記1名の復代理人 100071168

弁理士 清水 久義 (外3名)

(71) 出願人 591023594

和歌山県

和歌山県和歌山市小松原通1-1

(71) 出願人 390029919

株式会社オーエ

和歌山県海南市大野中1010番地

(74) 上記2名の代理人 100071168

弁理士 清水 久義 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 生分解性ポリエステル共重合体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 優れた生分解性を有すると共に、加工性に優れ、かつ強度、伸び等の特性が良好な生分解性ポリエステル共重合体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 ポリエチレンテレフタレートと、エチレンオキシド含量が50モル%を超えて100モル%未満の範囲にある無水ジカルボン酸／エチレンオキシド共重合体との間でエステル交換反応を行うことによって生分解性ポリエステル共重合体を得る。ポリエチレンテレフタレート、無水ジカルボン酸／エチレンオキシド共重合体及び触媒を含有した混合物を押出機により加熱混練押出することによってエステル交換反応と、得られた共重合体の押出成形を連続的に行う方法が工業的製造法として好適である。

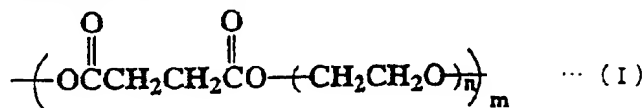
【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエチレンテレフタレートと、エチレンオキシド含量が50モル%を超えて100モル%未満の範囲にある無水ジカルボン酸／エチレンオキシド共重合体との間でエステル交換反応を行うことによ

て得られる生分解性ポリエステル共重合体。

【請求項2】 前記無水ジカルボン酸／エチレンオキシド共重合体が、下記一般式(I)；

【化1】



(但し、式中nは1を超える数を示す)で表される無水コハク酸／エチレンオキシド共重合体である請求項1に記載の生分解性ポリエステル共重合体。

【請求項3】 前記無水ジカルボン酸／エチレンオキシド共重合体におけるエチレンオキシド含量が51～80モル%の範囲である請求項1または2に記載の生分解性ポリエステル共重合体。

【請求項4】 エステル交換反応の際の混合重量比が、ポリエチレンテレフタレート100重量部に対して無水ジカルボン酸／エチレンオキシド共重合体20～800重量部の範囲である請求項1～3のいずれか1項に記載の生分解性ポリエステル共重合体。

【請求項5】 ポリエチレンテレフタレート、エチレンオキシド含量が50モル%を超えて100モル%未満の範囲にある無水ジカルボン酸／エチレンオキシド共重合体及び触媒を含有した混合物を押出機により加熱混練押出することによって、ポリエチレンテレフタレートと無水ジカルボン酸／エチレンオキシド共重合体との間でエステル交換反応を行わしめて生分解性ポリエステル共重合体を合成すると共に、該生分解性ポリエステル共重合体の押出成形を行うことを特徴とする生分解性ポリエステル共重合体の製造方法。

【請求項6】 押出機が2軸押出機である請求項5に記載の生分解性ポリエステル共重合体の製造方法。

【請求項7】 押出機のスクリー回転数が150～600回転/分である請求項5または6に記載の生分解性ポリエステル共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、加工性に優れると共に、強度、伸び等の特性が良好な生分解性ポリエステル共重合体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より様々な分野で多種多様な合成樹脂材料が用いられているが、これら合成樹脂の殆どは生分解性を有しておらず、環境中に廃棄されると半永久的にそのまま残存することとなって環境負荷が極めて大きいことから、近年の地球規模での環境保全の要請が高まる中で、これら樹脂材料としても可能な限り生分解性を有した樹脂を用いることが強く要請されているところである。

【0003】 一方、このような環境保全の要請の高まりから、最近容器リサイクル法が制定されてPET（ポリエチレンテレフタレート）ボトル等に代表されるのポリエチレンテレフタレートのリサイクル化が義務づけられたところである。しかしながら、現状では飲料用PETボトルへのリサイクルは困難であり、また他の用途へのリサイクルも殆ど具体化されるまでには至っておらず、このようにポリエチレンテレフタレートのリサイクル化は期待される程には進んでいないというのが現状である。例えば、家庭用品製造業分野では、廃棄ポリエチレンテレフタレートのリサイクル利用が検討、模索されているが、加工性が低下する、強度、伸び等の物性が低下する、といった問題があり、実用レベルには至っていないのが現状である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 この発明は、かかる技術的背景に鑑みてなされたものであって、生分解性に優れると共に、加工性に優れ、かつ強度、伸び等の特性が良好な生分解性ポリエステル共重合体及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

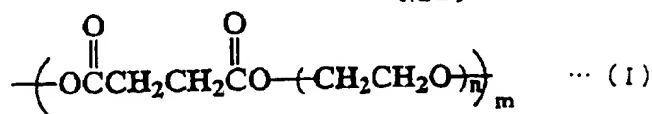
【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、本発明者らは鋭意研究の結果、ポリエチレンテレフタレートと無水ジカルボン酸／エチレンオキシド共重合体との間でエステル交換反応を行うことによって得られるポリエステル共重合体が、生分解性に優れると共に、加工性に優れ、かつ強度、伸び等において良好な特性を備えていることを見出すに至り、この発明を完成したものである。

【0006】 即ち、この発明に係る生分解性ポリエステル共重合体は、ポリエチレンテレフタレートと、エチレンオキシド含量が50モル%を超えて100モル%未満の範囲にある無水ジカルボン酸／エチレンオキシド共重合体との間でエステル交換反応を行うことによって得られるポリエステル共重合体である。このようなエステル交換反応を経て得られたポリエステル共重合体は、生分解性に優れると共に、加工性にも優れ、また強度、耐衝撃性などの特性も良好であり、更にエチレンオキシドのエーテル連鎖を有することからゴム様の性状を呈し十分な伸びも具備している。

【0007】 無水ジカルボン酸／エチレンオキシド共重

合体は、下記一般式 (I) ;

【化2】



(但し、式中nは1を超える数を示す)で表される無水コハク酸/エチレンオキシド共重合体であるのが好ましい。このような構成とすれば、生分解性を一層向上できると共に、強度も一層向上できる利点がある。

【0008】無水ジカルボン酸/エチレンオキシド共重合体におけるエチレンオキシド含量は51~80モル%の範囲であるのが好ましく、このような範囲であれば十分な強度を確保しつつ、より優れた生分解性および伸びを確保することができる。

【0009】エステル交換反応の際の混合重量比は、ポリエチレンテレフタレート100重量部に対して無水ジカルボン酸/エチレンオキシド共重合体20~800重量部の範囲であるのが好ましい。このような範囲とすることで、優れた生分解性を十分に確保しつつ十分な強度及び伸びを確保することができる。

【0010】また、この発明の生分解性ポリエステル共重合体の製造方法は、ポリエチレンテレフタレート、エチレンオキシド含量が50モル%を超えて100モル%未満の範囲にある無水ジカルボン酸/エチレンオキシド共重合体及び触媒を含有した混合物を押出機により加熱混練押出することによって、ポリエチレンテレフタレートと無水ジカルボン酸/エチレンオキシド共重合体との間でエステル交換反応を行わしめて生分解性ポリエステル共重合体を合成すると共に、該生分解性ポリエステル共重合体の押出成形を行うことを特徴とするものである。このような押出機による加熱混練押出によって、エステル交換反応による共重合体の生成と該共重合体の成形を連続的に行うことができ、成形までの工程を非常に効率良く行うことができるので、工業的製法として好適である。

【0011】押出機は2軸押出機であるのが好ましく、これによりエステル交換反応による共重合体の生成における製造安定性を向上できて、ばらつきのない安定した品質のものを連続的に製造することができる。

【0012】押出機のスクリュウ回転数は150~600回転/分であるのが、より短時間でエステル交換反応

による共重合体の生成を行わしめることができ、一層効率的な製造が可能となる点で、好ましい。

【0013】

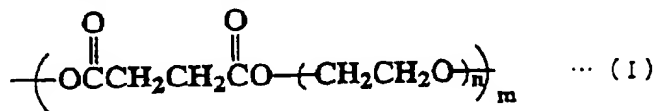
【発明の実施の形態】この発明の生分解性ポリエステル共重合体は、ポリエチレンテレフタレートと、エチレンオキシド含量が50モル%を超えて100モル%未満の範囲にある無水ジカルボン酸/エチレンオキシド共重合体との間でエステル交換反応を行うことによって得られたポリエステル共重合体である。このような無水ジカルボン酸/エチレンオキシド共重合体との間でエステル交換反応を行うことによって得られたポリエステル共重合体は、生分解性に優れると共に、加工性に優れ、しかも強度等の特性が良好である。更に、エチレンオキシド含量が50モル%を超えているので構造中にエチレンオキシドのエーテル連鎖を有しており、このようなエチレンオキシドのエーテル連鎖が存在することによって生分解性が顕著に向上されるものである。かつ、エチレンオキシドのエーテル連鎖を有することからゴム様の性状を呈し十分な伸びも具備しており、従って様々な用途において例えばフィルム、シート体、成形体等として利用できる。

【0014】ポリエチレンテレフタレートとしては、特に限定されないが、廃棄PETボトル等の使用済のポリエチレンテレフタレートを用いるのが好ましい。このような使用済のポリエチレンテレフタレートを用いることによって、ポリエチレンテレフタレートのリサイクル化を図ることができるので、環境保全の要請にも十分に 대응することができる。

【0015】使用するポリエチレンテレフタレートの数平均分子量は特に限定されないが、10000~30000の範囲のものが好ましい。

【0016】無水ジカルボン酸/エチレンオキシド共重合体としては、特に限定されるものではないが、下記一般式 (I) ;

【化3】



(但し、式中nは1を超える数を示す)で表される無水コハク酸/エチレンオキシド共重合体を用いるのが好ましい。このような構成とすることで、生分解性を一層向上できると共に、強度も一層向上できる利点がある。

【0017】前記一般式 (I) の式中nは、1を超えて

5以下の範囲であるのが好ましく、このような範囲であれば、強度をより向上させつつ、十分な伸びと生分解性を兼備させることができる。nが5を超えると十分な強度を確保できなくなるので好ましくない。中でも、一般式 (I) の式中nは、2~5の範囲であるのがより好ま

しい。なお、 n が1であるような場合（この発明の範囲を逸脱する場合）、即ちエーテル連鎖を有しない構造である場合には伸びが十分に得られないし、生分解性も低下してしまう。

【0018】前記無水ジカルボン酸／エチレンオキシド共重合体におけるエチレンオキシド含量は51～80モル％の範囲であるのが好ましい。51モル％未満では十分な伸びが得られなくなる上に生分解性も低下するので好ましくないし、一方80モル％を超えると強度が低下するので好ましくない。

【0019】前記無水ジカルボン酸／エチレンオキシド共重合体の数平均分子量は特に限定されないが、2000～20000の範囲のものが好ましい。

【0020】また、エステル交換反応の際の混合重量比は、ポリエチレンテレフタレート100重量部に対して無水ジカルボン酸／エチレンオキシド共重合体20～800重量部の範囲とするのが好ましい。20重量部未満では生分解性が低下する上に十分な伸びが得られなくなるので好ましくないし、一方800重量部を超えると強度が低下するので好ましくない。

【0021】なお、この発明の生分解性ポリエステル共重合体の数平均分子量は10000～50000であるのが好ましい。10000未満では強度が十分に得られなくなる傾向にあるので好ましくないし、一方50000を超えると加工性が低下する傾向にあるので好ましくない。

【0022】この発明に係る生分解性ポリエステル共重合体は、例えばポリエチレンテレフタレートと、エチレンオキシド含量が50モル％を超えて100モル％未満の範囲にある無水ジカルボン酸／エチレンオキシド共重合体と、触媒とを容器内に混合し、加熱溶融状態で、かつ減圧下で攪拌を所定時間行って、エステル交換反応を進行させることによって得ることができる。上記触媒は必須ではないが、反応を効率的に進行させる観点から用いるのが望ましい。

【0023】触媒としては、エステル交換反応触媒として機能するものであれば特に限定されず、例えばチタン(IV)テトライソプロポキシドのテトラマー体、チタン(IV)イソプロポキシドのモノマー体、アルミニウムイソプロポキシド、スズオクトエート等が挙げられる。これらの中でも、ポリエチレンテレフタレートと、無水ジカルボン酸／エチレンオキシド共重合体との間のエステル交換反応の触媒作用に特に優れている点で、チタン(IV)テトライソプロポキシドのテトラマー体や、チタン(IV)イソプロポキシドのモノマー体を用いるのが好ましい。

【0024】中でも、工業的製法としては次のような製造方法が好適である。即ち、ポリエチレンテレフタレート、エチレンオキシド含量が50モル％を超えて100モル％未満の範囲にある無水ジカルボン酸／エチレンオ

キシド共重合体及び触媒を含有した混合物を押出機により加熱混練押出することによって、ポリエステルテレフタレートと無水ジカルボン酸／エチレンオキシド共重合体との間でエステル交換反応を行わしめて生分解性ポリエステル共重合体を合成すると共に、該生分解性ポリエステル共重合体の押出成形を行う。

【0025】このような押出機による加熱混練押出によって、エステル交換反応による共重合体の生成と該共重合体の成形を連続的に行うことができる利点がある。また、押出機のスクリーンの強いトルクにより原料混合物を混練するものであるから、短時間でエステル交換反応を十分に進行させることができる。更に、混練中の温度が精度高く所定温度に保持されるので、再現性が良好で、得られる生分解性ポリエステル共重合体の品質のばらつきがなく、製造安定性に優れている。

【0026】上記加熱混練は通常、減圧下で行い、その圧は0.1～1 Torrとするのが好ましい。

【0027】上記加熱混練押出の際の加熱温度は、260～320℃とするのが好ましい。260℃未満ではポリエチレンテレフタレートの溶融が不十分となって反応の進行が不十分となるので好ましくないし、一方320℃を超えると、得られる生分解性ポリエステル共重合体の品質にばらつきを生じやすくなり製造安定性が低下するので好ましくない。中でも、加熱温度は280～290℃とするのがより好ましい。

【0028】上記押出機としては、高分子加工の分野において樹脂の押出成形等に汎用的に使用されている公知の押出機を用いることができる。通常、一軸押出機または二軸押出機が用いられるが、中でも二軸押出機を用いるのが望ましく、この場合には得られる生分解性ポリエステルの品質にばらつきを生じることがなくて製造安定性を一層向上できる。なお、三軸以上の押出機も使用することはできるが、汎用性の低い特殊タイプとなるため高価であり、従って製造コストを増大させるので、好ましくない。

【0029】押出機のスクリーンの形状としては、特に限定されないが、例えばフルフライト形、ダルメージ形、ミキシングピン形、ユニメルト形、バリア形等が挙げられ、中でもフルフライト形のものが好適に使用される。

【0030】また、押出機のスクリーンの回転数は、150～600回転／分に設定するのが好ましい。150回転／分未満では前記混合物が押出機内に滞留する時間、即ち反応時間が増大するので好ましくないし、一方600回転／分を超えると滞留時間は短縮されるものの、得られる生分解性ポリエステル共重合体の品質にばらつきを生じやすくなるので好ましくない。

【0031】また、スクリーン長さ(L)とスクリーン径(D)の比率L/Dは、30～90の範囲とするのが好ましい。30未満ではエステル交換反応が不十分とな

ることがあるので好ましくないし、一方90を超えると押出までに要する時間が長くなるので好ましくない。中でも、L/Dは、40~80の範囲とするのがより好ましい。

【0032】

【実施例】次に、この発明の具体的実施例について説明する。

【0033】＜使用材料＞

（ポリエチレンテレフタレートA）カネボウ合繊（株）製「ベルベットEFG6C」（商品名）、固有粘度0.7 dL/g、数平均分子量が20300であるもの

（無水コハク酸／エチレンオキシド共重合体X）無水コハク酸（SA）とエチレンオキシド（EO）の開環共重合により合成された共重合体で、組成比がSA/EO=49/51（モル％）、数平均分子量が7000であるもの

（無水コハク酸／エチレンオキシド共重合体Y）無水コハク酸（SA）とエチレンオキシド（EO）の開環共重合により合成された共重合体で、組成比がSA/EO=47/53（モル％）、数平均分子量が6500であるもの

（無水コハク酸／エチレンオキシド共重合体Z）無水コハク酸（SA）とエチレンオキシド（EO）の開環共重合により合成された共重合体で、組成比がSA/EO=45/55（モル％）、数平均分子量が6000であるもの

（無水コハク酸／エチレンオキシド共重合体V）無水コハク酸（SA）とエチレンオキシド（EO）の開環共重合により合成された共重合体で、組成比がSA/EO=40/60（モル％）、数平均分子量が4500であるもの

（無水コハク酸／エチレンオキシド共重合体W）無水コハク酸（SA）とエチレンオキシド（EO）の開環共重合により合成された共重合体で、組成比がSA/EO=21/79（モル％）、数平均分子量が2800であるもの。

【0034】＜実施例1＞上記ポリエチレンテレフタレートAと無水コハク酸／エチレンオキシド共重合体Xとを重量比50/50で混合せしめた混合物をフラスコに入れ、次いで触媒としてチタン（IV）テトライソプロポキシドのテトラマー体を前記混合物100重量部に対して0.5重量部となるようにフラスコに入れた後、減圧条件下で290℃で30分反応（エステル交換反応）させることによって生分解性ポリエステル共重合体を得た。なお、この生分解性ポリエステル共重合体を用いて溶媒キャスト法で作成したフィルムは透明であった。

【0035】＜実施例2＞触媒として、チタン（IV）テトライソプロポキシドのテトラマー体に代えて、チタン（IV）イソプロポキシドのモノマー体を用いた以外は、実施例1と同様にして生分解性ポリエステル共重合体を得た。

得た。

【0036】＜実施例3＞ポリエチレンテレフタレートAと無水コハク酸／エチレンオキシド共重合体Xとを重量比70/30で混合せしめた混合物を用いた以外は、実施例1と同様にして生分解性ポリエステル共重合体を得た。

【0037】＜実施例4＞ポリエチレンテレフタレートAと無水コハク酸／エチレンオキシド共重合体Xとを重量比60/40で混合せしめた混合物を用いた以外は、実施例1と同様にして生分解性ポリエステル共重合体を得た。

【0038】＜実施例5＞ポリエチレンテレフタレートAと無水コハク酸／エチレンオキシド共重合体Xとを重量比80/20で混合せしめた混合物を用いた以外は、実施例1と同様にして生分解性ポリエステル共重合体を得た。

【0039】＜実施例6＞ポリエチレンテレフタレートAと無水コハク酸／エチレンオキシド共重合体Xとを重量比40/60で混合せしめた混合物を用いた以外は、実施例1と同様にして生分解性ポリエステル共重合体を得た。

【0040】＜実施例7＞ポリエチレンテレフタレートAと無水コハク酸／エチレンオキシド共重合体Xとを重量比20/80で混合せしめた混合物を用いた以外は、実施例1と同様にして生分解性ポリエステル共重合体を得た。

【0041】＜実施例8＞無水コハク酸／エチレンオキシド共重合体Xに代えて、無水コハク酸／エチレンオキシド共重合体Yを用い、かつ触媒添加量を混合物100重量部に対して0.2重量部とした以外は、実施例1と同様にして生分解性ポリエステル共重合体を得た。

【0042】＜実施例9＞無水コハク酸／エチレンオキシド共重合体Xに代えて、無水コハク酸／エチレンオキシド共重合体Zを用い、かつ触媒添加量を混合物100重量部に対して0.2重量部とした以外は、実施例1と同様にして生分解性ポリエステル共重合体を得た。

【0043】＜実施例10＞ポリエチレンテレフタレートAと無水コハク酸／エチレンオキシド共重合体Zとを重量比70/30で混合せしめた混合物を用いた以外は、実施例9と同様にして生分解性ポリエステル共重合体を得た。

【0044】＜実施例11＞ポリエチレンテレフタレートAと無水コハク酸／エチレンオキシド共重合体Vとを重量比70/30で混合せしめた混合物を用い、かつ触媒添加量を混合物100重量部に対して0.1重量部とした以外は、実施例1と同様にして生分解性ポリエステル共重合体を得た。

【0045】＜実施例12＞ポリエチレンテレフタレートAと無水コハク酸／エチレンオキシド共重合体Wとを重量比60/40で混合せしめた混合物を用い、かつ触

媒添加量を混合物100重量部に対して0.1重量部とした以外は、実施例1と同様にして生分解性ポリエステル共重合体を得た。

【0046】＜実施例13＞ポリエチレンテレフタレートAと無水コハク酸／エチレンオキシド共重合体Wとを重量比80/20で混合せしめた混合物を用いた以外は、実施例12と同様にして生分解性ポリエステル共重合体を得た。

【0047】＜実施例14＞ポリエチレンテレフタレートAと無水コハク酸／エチレンオキシド共重合体Xとを重量比80/20で混合せしめた混合物を高速高混練2軸押出機（株式会社テクノベル製「KZW15-60MG」、スクリュー径（D）が15mm、スクリュー長さ（L）が900mm、L/D=60、ベント部が4箇所設けられた構成）に入れ、溶融させた後、チタン（IV）テトライソプロポキシドのテトラマー体を前記混合物100重量部に対して0.5重量部となるように押出機内に導入し、スクリュー回転数400回転/分で290℃30分間減圧条件下で混練したのち、押出成形して棒状の成形体を得た。なお、この押出成形の際の成形性（加工性）は非常に良好であった。

【0048】＜比較例1＞無水コハク酸／エチレンオキシド共重合体Xに代えて、ポリブチレンサクシネート（無水コハク酸含量50モル%、数平均分子量4200

0）を用いた以外は、実施例1と同様にして生分解性ポリエステル共重合体を得た。

【0049】上記のようにして得られた各生分解性ポリエステル共重合体は、クロロホルムに可溶であり、GPC、¹H-NMR、DSCにより反応生成物のキャラクタリゼーションを行った。これらの結果を表1、2に示す。なお、¹H-NMR（溶媒：CDCl₃）の結果から実施例1～14のいずれにおいても、ポリエチレンテレフタレート由来のシグナルと、無水コハク酸／エチレンオキシド共重合体由来のシグナルに加え、両ポリマーユニットの結合を示すメチレンプロトン（δ=4.53ppm、δ=4.43ppm）のシグナルが見られ、得られた重合体が、ポリエチレンテレフタレートと無水ジカルボン酸／エチレンオキシド共重合体との間でエステル交換反応がなされて得られたポリエステル共重合体であることを確認し得た。また、表1、2における数平均分子量はGPC測定（標準試料ポリスチレン、溶媒クロロホルム）により求めた。

【0050】なお、溶媒キャスト法でフィルムを作成すると、実施例1～14では透明であるのに対し、比較例1では半透明であった。

【0051】

【表1】

	SA-EOの組成 比（モル%） SA/EO	仕込重量比 PET/ SA-EO	収率 （%）	生成ポリエステル共重合体	
				組成（モル%）	数平均分子量（M _n ）
				PET/ SA-EO	
実施例1	49/51	50/50	88	74/26	38300
実施例2	49/51	50/50	72	68/32	28000
実施例3	49/51	70/30	62	84/16	32900
実施例4	49/51	60/40	72	68/32	31000
実施例5	49/51	80/20	70	76/24	27000
実施例6	49/51	40/60	72	56/43	37000
実施例7	49/51	20/80	70	24/76	25000
実施例8	47/53	50/50	70	68/32	26500

PET：ポリエチレンテレフタレート

SA-EO：無水コハク酸／エチレンオキシド共重合体

収率：クロロホルム可溶部での収率

【0052】

【表2】

	SA-EOの組成 比(モル%) SA/EO	仕込重量比 PET/ SA-EO	収率 (%)	生成ポリエステル共重合体	
				組成(モル%) PET/ SA-EO	数平均分子量(Mn)
実施例9	45/55	50/50	68	70/30	31000
実施例10	45/55	70/30	69	49/51	32000
実施例11	40/60	70/30	60	51/49	25000
実施例12	21/79	60/40	45	42/58	24000
実施例13	21/79	80/20	35	45/55	21000
実施例14	49/51	80/20	—	63/37	20000

PET: ポリエチレンテレフタレート

SA-EO: 無水コハク酸/エチレンオキシド共重合体

収率: クロロホルム可溶部での収率

【0053】上記各生分解性ポリエステル共重合体につき、下記試験法に基づき評価を行った。

【0054】＜生分解性試験法＞酵素加水分解試験法により生分解性を評価した。即ち、各ポリエステル共重合体の試料(25mg)をpH7.0のリン酸緩衝液(2mL)に24時間浸漬し、37℃に保った後、酵素を所定量加えて24時間静置し、次にこの液を孔径0.2μmのフィルターでろ過し、ろ液についてTOC測定装置(島津製作所株式会社製「TOC10B型」)を用いて水溶性分解生成物を定量し、該定量値を生分解性の指標とした。酵素としては、ベーリンガーマンハイム社製クモノスカビリパーゼ(Rhizopus arrhizus 50000U/mL)を1250U用いた。なお、上記と同条件において酵素の存在しない系および酵素のみの系で測定したTOC値をブランク値として差し引いた。

【0055】＜粘弾性特性試験法＞溶媒キャスト法で各共重合体のフィルムを作成し、該フィルムに付き、粘弾性スペクトルメーターを用いて、振動周波数10Hz、昇温速度2℃/分で粘弾性特性(tanδ、貯蔵弾性率)を測定した。なお、tanδのピーク温度はポリマ

ーのTg(ガラス転移温度)を示すことが知られている。

【0056】＜引張強度試験法＞溶媒キャスト法で作成した生分解性ポリエステル共重合体フィルムをダンベル打ち抜き治具を用いて試験用ダンベル片(図1参照)を作成し、このダンベル片につきインストロン万能試験機4501型を用いて引張試験(試験速度:200mm/毎分)を行い、引張強度を測定した。

【0057】＜伸び率試験法＞溶媒キャスト法で作成した生分解性ポリエステル共重合体フィルムをダンベル打ち抜き治具を用いて試験用ダンベル片(図1参照)を作成し、相互間距離20mmで2つの指標を点付した。このダンベル片につきインストロン万能試験機4501型を用いて引張試験(試験速度:200mm/毎分)を行い、切断時の指標間距離を測定し、伸び率を下記式より算出した。

【0058】伸び率(%) = {(切断時の指標間距離 - 20) / 20} × 100

【表3】

	T _g (°C)	貯蔵弾性率 E' (MPa) (測定条件 20°C)	引張強度 (Kg/cm ²)	伸び率 (%)	生分解性試験結果 水溶性有機炭素量の総量(TOC) (ppm)
実施例 1	37	1.6	220	370	40
実施例 2	30	0.6	150	230	30
実施例 3	48	4.6	280	30	20
実施例 4	35	1.5	210	200	20
実施例 5		2.0	260	30	15
実施例 6	—	0.4	120	360	120
実施例 7	—	0.06	60	250	2400
実施例 8	—	1.3	260	20	30

T_g : tan δ のピーク温度より求めたもの

【0059】

20 【表4】

	貯蔵弾性率 E' (MPa) (測定条件 20°C)	引張強度 (Kg/cm ²)	伸び率 (%)	生分解性試験結果 水溶性有機炭素量の総量(TOC) (ppm)
実施例 9	1.7	270	20	30
実施例 10	0.06	70	260	140
実施例 11	0.06	60	260	100
実施例 12	0.04	50	280	240
実施例 13	0.02	50	250	230
実施例 14	1.3	230	50	20
比較例 1	0.08	130	10	10

【0060】表3、4から明らかなように、この発明の実施例1～14のポリエステル共重合体は、優れた生分解性を示すと共に、十分な貯蔵弾性率及び十分な引張強度が得られて強度も良好であり、かつ良好な伸び特性をも具備していることを確認し得た。これに対し、エーテル連鎖を有しない比較例1のポリエステル共重合体は、十分な伸びが得られなかった。

【0061】

【発明の効果】この発明の生分解性ポリエステル共重合体は、ポリエチレンテレフタレートと、エチレンオキシド含量が50モル%を超えて100モル%未満の範囲にある無水ジカルボン酸／エチレンオキシド共重合体との間でエステル交換反応を行うことによって得られるポリ

エステル共重合体であるから、優れた生分解性を有すると共に、加工性にも優れ、また強度、耐衝撃性等の特性も良好である。特にエチレンオキシドのエーテル連鎖を有することで生分解性を顕著に向上できる利点がある。かつ、エチレンオキシドのエーテル連鎖を有することからゴム様の性状を呈し十分な伸びも具備している。従って、様々な用途において例えばフィルム、シート体、成形体等として好適に利用できる。

【0062】無水ジカルボン酸／エチレンオキシド共重合体が、前記一般式(I)で表される無水コハク酸／エチレンオキシド共重合体である場合には、生分解性を一層向上できると共に、強度も一層向上させることができる。

【0063】無水ジカルボン酸／エチレンオキシド共重合体におけるエチレンオキシド含量が51～80モル％の範囲である場合には、十分な伸びを確保しつつ、より優れた生分解性を確保することができる。

【0064】エステル交換反応の際の混合重量比が、ポリエチレンテレフタレート100重量部に対して無水ジカルボン酸／エチレンオキシド共重合体20～800重量部の範囲である場合には、優れた生分解性を十分に確保しつつ、より優れた強度及び伸びを確保することができる。

【0065】また、この発明に係る生分解性ポリエステル共重合体の製造方法によれば、エステル交換反応による共重合体の生成と、該共重合体の成形を連続的に行うことができるので、効率的であり、工業的製法として好適である。また、スクリュウの強いトルクにより混練するものであるから、短時間でエステル交換反応を十分に

進行させることができる。更に、得られる生分解性ポリエステル共重合体の品質のばらつきがなく、製造安定性に優れている。

【0066】押出機が2軸押出機である場合には、より安定した品質の生分解性ポリエステル共重合体を製造できる。

【0067】押出機のスクリュウ回転数が150～600回転／分である場合には、品質にばらつきのない生分解性ポリエステル共重合体をより短時間で効率的に製造することができる。

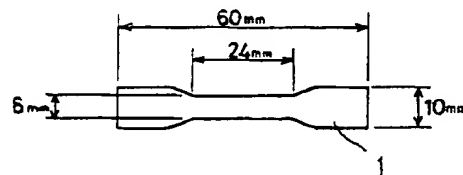
【図面の簡単な説明】

【図1】伸び率試験における試験用ダンベル片を示す平面図である。

【符号の説明】

1…試験用ダンベル片

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成12年8月11日（2000. 8. 11）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

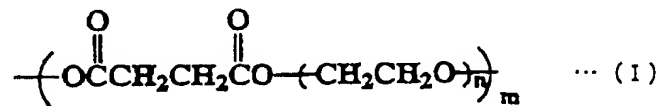
【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項2】 前記無水ジカルボン酸／エチレンオキシド共重合体が、下記一般式（1）；

【化1】



（但し、式中nは1を超える数を示し、mは2以上の数を示す）で表される無水コハク酸／エチレンオキシド共重合体である請求項1に記載の生分解性ポリエステル共重合体。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

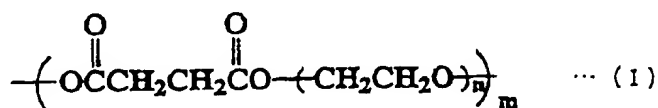
【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】無水ジカルボン酸／エチレンオキシド共重合体は、下記一般式（1）；

【化2】



（但し、式中nは1を超える数を示し、mは2以上の数

を示す）で表される無水コハク酸／エチレンオキシド共

重合体であるのが好ましい。このような構成とすれば、生分解性を一層向上できると共に、強度も一層向上できる利点がある。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

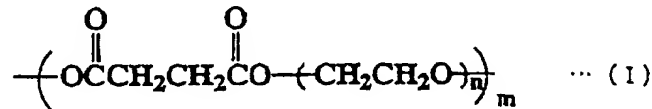
【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】無水ジカルボン酸／エチレンオキシド共重合体としては、特に限定されるものではないが、下記一般式(1)；

【化3】



(但し、式中nは1を超える数を示し、mは2以上の数を示す)で表される無水コハク酸／エチレンオキシド共重合体を用いるのが好ましい。このような構成とするこ

とで、生分解性を一層向上できると共に、強度も一層向上できる利点がある。

フロントページの続き

- (72)発明者 前田 育克
和歌山県和歌山市小倉60 和歌山県工業技術センター内
- (72)発明者 前田 拓也
和歌山県和歌山市小倉60 和歌山県工業技術センター内
- (72)発明者 山口 和三
和歌山県和歌山市小倉60 和歌山県工業技術センター内
- (72)発明者 久保田 静男
和歌山県和歌山市小倉60 和歌山県工業技術センター内
- (72)発明者 相羽 誠一
大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技術院大阪工業技術研究所内
- (72)発明者 中山 敦好
大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技術院大阪工業技術研究所内
- (72)発明者 川崎 典起
大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技術院大阪工業技術研究所内
- (72)発明者 山本 襄
大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技術院大阪工業技術研究所内
- (72)発明者 大工 一郎
海南市大野中1010番地 株式会社オーエ内
- (72)発明者 馬谷 博澄
海南市大野中1010番地 株式会社オーエ内
- (72)発明者 井岡 達
海南市大野中1010番地 株式会社オーエ内

Fターム(参考) 4F207 AA24E AB01 AB11 AE10
AR09 KA01 KA17 KF02 KK01
KK13
4J029 AA03 AB01 AC02 AD10 AE01
BA03 BF23 BF24 BF25 CA04
CB06A JE182 KH01 KJ08